

85. C. Böttinger: Verhalten der Pyrotitritsäure zu Brom.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Die Mittheilung der HHrn. A. Baeyer und W. H. Perkin (jun.) über Benzoylessigsäure¹⁾, in welcher Gedanken über die Constitution der Carbopyrotitritsäure und Pyrotitritsäure ausgesprochen sind, veranlasst mich, eine Reaction der letztgenannten Säure mitzutheilen, welche geeignet ist, über ihren Bau Rechenschaft zu geben, der in der That, wie es oben genannte Herren voraus gesehen, durch die Formel $\text{CH}_3\text{---CO---CH---C}\equiv\text{C---CH}_3$ ausgedrückt wird.



Wenn Pyrotitritsäure in Wasser suspendirt und vorsichtig Brom zugefügt wird, so löst sich zunächst die Säure unter geringer, aber deutlich wahrnehmbarer Zersetzung und Kohlensäureabspaltung auf; sobald genügend Brom zugesetzt ist, scheidet sich aus der viel Bromwasserstoffsäure²⁾ enthaltenden Flüssigkeit ein gelbes, äusserst zersetzliches Oel aus, welches sich in kalter Natronlauge mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelkirschrother Farbe auflöst und sich in Berührung mit Wasser in Bromwasserstoffsäure, ein in vielem Wasser lösliches, öliges, bromhaltiges Keton und ein dunkles Harz zersetzt. Das bromhaltige Keton ist mit Wasserdämpfen flüchtig, wahrscheinlich unzersetzt destillirbar. Es besitzt einen durchdringenden Geruch und zersetzt sich, wenn es mit kohlenurem Natron, in welchem es sich zu lösen scheint, erwärmt wird, in eine darin unlösliche, durchdringend riechende, zu Thränen reizende Substanz. Das Keton löst sich in saurem, schwefligsaurem Natron leicht auf und liefert damit eine in Wasser leicht lösliche, krystallinische Verbindung. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen die mit Ammoniak versetzten Lösungen des salpetersauren Silbers und der Quecksilbersalze.

Schüttelt man das Oel mit einer kalten Silbernitratlösung, so erfolgt keine Reaction, beim Aufkochen scheidet sich Bromsilber ab. Setzt man jedoch Ammoniak zu der Flüssigkeit, so beginnt schon in der Kälte Reduktion, welche beim Aufkochen rasch erfolgt. Zugleich nimmt man den Geruch nach Acetamid wahr. Wird, wenn die Reaction vollendet ist Salpetersäure in die Flüssigkeit eingetragen, so erfolgt Oxydation aber auch Abscheidung eines rothbraunen Silber-salzes.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 64.

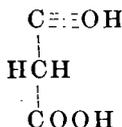
²⁾ Auch bei Ausschluss von Wasser, wenn man also zur Chloroformlösung der Pyrotitritsäure Brom fügt, erfolgt alsbald Substitution.

Die wässrige bromwasserstoffsäure Lösung, von der vorstehend beschriebenes, bromhaltiges Oel getrennt worden war, lässt auf Zusatz von Natronlauge Bromoform fallen, welches durch Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natron von kleinen Mengen bromhaltigen Ketons getrennt werden muss.

Handelt es sich um die Gewinnung des Bromoforms und des bromhaltigen Ketons aus der Uvinsäure, so muss man diese in Wasser suspendiren, zuerst Brom und hernach Natronlauge eintragen.

Wirft man einen Blick auf die Formel der Pyrotritisäure, welche oben erwähnt wurde, so ergeben sich die beschriebenen Resultate von selbst: Die Pyrotritisäure muss Kohlensäure und entweder zwei Moleküle¹⁾ $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{Br}$ oder statt letzterer ein Molekül $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{---CH}_2\text{Br}$, und ein Molekül Bromal, resp. Bromoform und Kohlensäure liefern.

Was die Bildung der Uvinsäure (Pyrotritisäure) aus Brenztraubensäure anlangt, so ist diese verständlich, wenn man den bekannten Erlenmeyer'schen Satz umdreht, d. h. annimmt, dass ein Keton wie die Brenztraubensäure reagiren könne im Sinne folgender Formel:



Worms a./Rh., 12. Februar 1884.

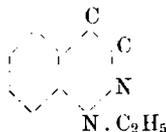
86. O. Hinsberg: Ueber Chinoxaline.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Chinolinähnliche Basen, welche statt des Pyridinringes einen aus vier Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen bestehenden Ring enthalten, sind bisher nur aus Zimmtsäurederivaten dargestellt worden.

Es gehört dahin zunächst das Aethylchinazol von E. Fischer und Kuzel²⁾, welches folgenden Stickstoffkohlenstoffring enthält:



¹⁾ Ich sehe hier von bromreicheren Verbindungen ab.

²⁾ Diese Berichte XVI, 653.